

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

12 **Offenlegungsschrift**  
10 **DE 101 02 082 A 1**

21 Aktenzeichen: 101 02 082.1  
22 Anmeldetag: 18. 1. 2001  
43 Offenlegungstag: 2. 5. 2002

51 Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 07 C 41/06**  
C 07 C 43/04  
C 07 C 5/25  
C 07 C 11/08  
C 07 C 2/04  
C 07 C 11/00  
C 10 L 1/00

DE 101 02 082 A 1

56 Innere Priorität:  
100 51 812. 5 19. 10. 2000

71 Anmelder:  
Oxeno Olefinchemie GmbH, 45772 Marl, DE

72 Erfinder:  
Grund, Gerda, Dr., 48249 Dülmen, DE; Rix, Armin,  
Dipl.-Ing. Dr., 45770 Marl, DE; Büschken, Wilfried,  
Dipl.-Chem. Dr., 45721 Haltern, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

54 Verfahren zur Herstellung von hochreinem Raffinat II und Methyl-tert.-butylether

57 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Methyl-tert.-butylether (MTBE) und einem nahezu Isobuten-freien C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffgemisch durch Umsetzung eines Isobuten-haltigen C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffstroms mit Methanol an einem sauren Katalysator, wobei in einer ersten Stufe in einem oder mehreren Reaktoren Isobuten mit Methanol bis zur Gleichgewichtseinstellung zu MTBE umgesetzt wird und das restliche Gemisch vorliegende Isobuten in einer zweiten Stufe in einer Reaktivdestillationskolonne, an einem sauren Katalysator umgesetzt wird, wobei die Reaktivdestillationskolonne im Druckbereich von 3 bis 15 bara und im Temperaturbereich der Reaktionszone von 55°C bis 75°C bei einer hydraulischen Belastung in der katalytischen Packung von 10% bis 110% und einem Rücklaufverhältnis kleiner 1 betrieben wird.

Verwendung des erfindungsgemäß hergestellten nahezu Isobuten-freien C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffgemisches und des MTBE.

DE 101 02 082 A 1

## Beschreibung

- [0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von hochreinem Raffinat II (einem C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffgemisch) mit einem geringen Isobuten-Gehalt, das sich insbesondere zur Herstellung von reinem 1-Buten und Methyl-tert.-butylether (MTBE) eignet.
- [0002] Isobuten-freie Butengemische sind geeignet zur Herstellung von hochreinem 1-Buten und/oder zur Herstellung von Butenoligomeren mit geringen Verzweigungsgraden. MTBE ist eine gefragte Vergaserkraftstoffkomponente zur Erhöhung der Octanzahl. Für diesen Zweck ist es unschädlich, dass MTBE auch andere Ether wie Methyl-sec.-butylether oder Oligomere der C<sub>4</sub>-Olefine enthält. Hochreines MTBE, das als Lösemittel Verwendung findet, erfordert hinsichtlich der obengenannten Begleitstoffe deutlich engere Grenzen.
- [0003] MTBE und lineare Butene werden aus C<sub>4</sub>-Olefinmischungen, beispielsweise dem C<sub>4</sub>-Schnitt aus Steamcrackern oder FCC-Einheiten, gewonnen. Diese Gemische bestehen im Wesentlichen aus Butadien, den Monoolefinen, Isobuten, 1-Buten und den beiden 2-Butenen sowie den gesättigten Kohlenwasserstoffen Isobutan und n-Butan. Übliche weltweit ausgeübte Aufbereitungsverfahren für solche C<sub>4</sub>-Schnitte umfassen folgende Schritte: Zuerst wird der größte Teil des Butadiens entfernt. Kann Butadien gut vermarktet werden oder besteht ein Eigenverbrauch, wird es z. B. durch Extraktion oder Extraktionsdestillation abgetrennt. In anderem Fall wird es bis zu Konzentrationen von 1 bis 0,1% selektiv zu linearen Butenen hydriert. Zurück bleibt in beiden Fällen ein Kohlenwasserstoffgemisch (entsprechend Raffinat I bzw. hydriertes Crack-C<sub>4</sub>), das neben den gesättigten Kohlenwasserstoffen (n-Butan und Isobutan) die Olefine (Isobuten, 1-Buten und 2-Butene) enthält. Ein möglicher Weg, das Isobuten aus diesem Gemisch zu entfernen, ist die Reaktion mit Methanol zu MTBE. Zurück bleiben die gesättigten Kohlenwasserstoffe, lineare Butene und gegebenenfalls eine Isobutenrestmenge. Das nach Entfernen des Butadiens und Isobuten erhaltene C<sub>4</sub>-Gemisch wird als Raffinat II bezeichnet.
- [0004] Je nach Weiterverwendung beider Ströme (MTBE und das Olefinmisch, Raffinat II) sind besondere Qualitäten dieser Ströme von entscheidendem Interesse. Wenn das Isobuten aus dem C<sub>4</sub>-Schnitt zur Herstellung von Vergaserkraftstoffkomponenten (sei es als MTBE oder Oligomerisat) genutzt wird, bestehen nur geringe Anforderungen hinsichtlich der Reinheit des MTBE. Das MTBE kann andere Ether wie Methyl-sec.-butylether und/oder C<sub>4</sub>-Olefinoligomere enthalten.
- [0005] Raffinat II kann neben den linearen Olefinen größere Anteile an Isobuten enthalten, wenn dieses C<sub>4</sub>-Gemisch beispielsweise an sauren Katalysatoren zu möglichst verzweigten C<sub>4</sub>-Oligomeren, insbesondere C<sub>8</sub>- und C<sub>12</sub>-Oligomeren umgesetzt wird. Dieses Gemisch ergibt nach Hydrierung eine hochoktanige Vergaserkraftstoffkomponente.
- [0006] Soll das MTBE, z. B. als reines Lösemittel oder zur Herstellung von hochreinem Isobuten in einer Spaltungsreaktion genutzt werden, darf es nur geringe Mengen an Begleitstoffen enthalten. Die Synthese zum MTBE muss also sehr selektiv durchgeführt werden.
- [0007] Wenn das Raffinat II zur Herstellung von Oligomeren mit niedrigen Isoindices, d. h. geringem Verzweigungsgrad genutzt werden soll, muss der Gehalt an Isobuten sehr gering sein, vorzugsweise kleiner 1000 wppm. Praktisch Isobuten-freies Raffinat II ist erforderlich, wenn aus diesem Raffinat II reines 1-Buten gewonnen werden soll. Die Konzentration des Isobutens im Raffinat II sollte dann einen Wert von 450 wppm nicht überschreiten. Da die Siedetemperaturdifferenz zwischen Isobuten und 1-Buten lediglich 0,6°C beträgt, ist eine wirtschaftliche destillative Trennung der beiden Komponenten nicht möglich. In diesem Fall muss Isobuten in der MTBE-Synthese nahezu vollständig umgesetzt werden.
- [0008] Die höchsten Ansprüche für die MTBE-Synthese liegen vor, wenn MTBE in Lösemittelqualität erzeugt und gleichzeitig das Raffinat II zur 1-Buten-Herstellung verwendet werden soll. Hier ist sowohl ein sehr hoher Isobuten-Umsatz und als auch eine sehr hohe MTBE-Selektivität erforderlich.
- [0009] Für die Herstellung von MTBE aus Isobuten-haltigen C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffgemischen wie beispielsweise Raffinat I oder hydriertem Crack-C<sub>4</sub> mit Methanol werden in der Technik häufig saure Ionenaustauscherharze (Sulfonsäuregruppen) als heterogene Katalysatoren eingesetzt. Die Umsetzung erfolgt in einem oder mehreren hintereinandergeschalteten Reaktoren, wobei der Katalysator vorzugsweise im Festbett angeordnet ist. Es entsteht ein Produkt, in dem Methanol, Isobuten und MTBE im Gleichgewicht stehen. In jedem Reaktor stellt sich entsprechend den Reaktionsbedingungen (Temperatur, Methanol-Überschuss etc.) der Gleichgewichtsumsatz ein. Dies bedeutet, dass bei dem in technischen Verfahren üblicherweise eingestellten Reaktionsbedingungen ca. 96% des eingesetzten Isobutens umgesetzt wird. Dieses Gemisch kann anschließend destillativ in eine Sumpffraktion, die MTBE enthält, und eine Kopffraktion, die C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe und Methanol beinhaltet, getrennt werden. Nach Abtrennung des azeotrop gebundenen Methanols, ist das so hergestellte Raffinat II wegen seines hohen Isobutenrestgehalts für die Herstellung von reinem 1-Buten nicht geeignet.
- [0010] Um einen praktisch vollständigen Isobuten-Umsatz zu erhalten, werden in der Technik Reaktivdestillationskolonnen eingesetzt. Das sind Kolonnen, die sowohl Trennböden (bzw. Gewebepackungen) und Katalysatoren, auf Trennböden oder in anderen Einbauten oder Gewebepackungen integriert, enthalten. In ihnen erfolgt gleichzeitig die Umsetzung des restlichen Isobutens mit Methanol zu MTBE und die destillative Trennung der Produkte. In eine derartige Kolonne kann auch das Einsatzoolefinmisch, beispielsweise Raffinat I oder selektivhydriertes Crack-C<sub>4</sub> eingespeist werden. Besonders geeignet ist der Einsatz dieser Kolonnen für das oben erwähnte Gleichgewichtsgemisch zwecks Erzielung sehr hoher Umsätze. Als Produkte fallen am Kopf ein Azeotrop, bestehend aus Methanol und C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffen, das im Falle der 1-Buten Gewinnung praktisch Isobuten-frei sein muss, und im Sumpf MTBE an.
- [0011] In US 4 504 687 wird ein Verfahren zur Herstellung von MTBE und einem Isobuten-armen C<sub>4</sub>-Strom beschrieben. Dabei erfolgt die Umsetzung eines C<sub>4</sub>-Stroms, der sowohl Isobuten als auch lineare Butene enthält, mit Methanol in einer Reaktivdestillationskolonne, in der, durch konstruktive Maßnahmen ermöglicht, Reaktion und Destillation bei verschiedenen Drücken durchgeführt werden. Die Trennung der Kolonne bezüglich des Drucks in einen Destillations- und einen Reaktionsteil ist konstruktiv aufwendig. Über die Reinheit der nach US 4 504 687 hergestellten Produkte werden keine Aussagen gemacht. Für die Reaktivdestillationskolonne wird ein großes Rücklaufverhältnis von 0,5 bis 20 : 1 offenbart.
- [0012] In US 5 120 403 wird die gleiche Reaktion in einer Reaktivdestillationskolonne, in der der Katalysator geflutet

- ist, durchgeführt. In einer Flüssigphase kann zwar die Reaktion zu MTBE verbessert ablaufen, jedoch wird so die Destillation erschwert, wodurch die Trennung der Komponenten zur Herstellung von hochreinen Produkten nicht gegeben ist.
- [0013] In EP 0 885 866 A1 wird ein Verfahren in 6 Ausführungsformen zur Herstellung von MTBE und einem Isobuten-armen C<sub>4</sub>-Strom durch Umsetzung eines C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffstroms, der Isobuten und n-Butene enthält, mit Methanol offenbart. Das gemeinsame Merkmal aller Ausführungsformen ist, das zumindest ein Vorreaktor, eine Reaktivdestillationskolonne und ein Nachreaktor in Reihe geschaltet sind.
- [0014] In allen drei oben genannten Druckschriften werden weder die Qualität des hergestellten MTBE noch der Isobutengehalt des Rest-C<sub>4</sub>-Stroms offengelegt.
- [0015] US 5 368 691 beschreibt die Umsetzung eines C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffgemisches, das Isobuten und lineare Butene enthält, mit Methanol zu MTBE und zu einem C<sub>4</sub>-Strom mit den linearen Butenen in einer Reaktivdestillationskolonne. Dabei wird MTBE als Sumpfprodukt in einer Reinheit größer 98% gewonnen, was den Anforderungen zur Herstellung von MTBE in Lösemittelqualität nicht genügt. Das Beispiel beschreibt ein Kopfprodukt, mit einem Isobuten-Restgehalt von 1,4%. Zur weiteren Verarbeitung zwecks Herstellung von reinem 1-Buten ist dieser Isobuten-Anteil viel zu hoch. Das Rücklaufverhältnis der Kolonne wird mit 0,5 : 1 bis 5 : 1 angegeben.
- [0016] Ein weiteres Verfahren zur Herstellung von MTBE und von einem Isobuten-armen C<sub>4</sub>-Strom unter Verwendung einer Reaktivdestillationskolonne ist aus US 4 475 005 bekannt. Dabei wird die Kolonne mit einem Rücklaufverhältnis von 1 betrieben. Der Isobutengehalt im Destillat beträgt 4830 wppm und ist damit für eine Weiterverwendung für die Herstellung von reinem 1-Buten deutlich zu hoch.
- [0017] Da die bekannten Verfahren hinsichtlich des Isobutengehalts im Kopfprodukt bzw. im daraus hergestellten Raffinat II und/oder der Qualität des gewonnenen MTBE und/oder Investment und/oder Energieaufwands nicht überzeugen, bestand die Aufgabe, ein Verfahren zu entwickeln, das ein Raffinat II erzeugt, das für eine kostengünstige Herstellung von 1-Buten geeignet ist und gleichzeitig MTBE in Lösemittelqualität liefert.
- [0018] Es wurde überraschend gefunden, dass bei der sauer katalysierten Umsetzung von Methanol und einem C<sub>4</sub>-Olefinmisch in einer zweistufigen Anlage, Reaktivdestillationskolonne als zweite Stufe, ein Gesamtisobuten-Umsatz von über 99,9% und ein nahezu Isobuten-freies Raffinat II erhalten werden kann, wobei gleichzeitig ein MTBE anfällt, das praktisch keine Verunreinigungen enthält, wenn in der Reaktivdestillationskolonne spezielle Reaktionsbedingungen eingehalten werden, die durch Rücklaufverhältnis, Temperatur und Druck gekennzeichnet sind.
- [0019] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Methyl-tert.-butylether (MTBE) und einem nahezu Isobuten-freien C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffgemisch durch Umsetzung eines Isobuten-haltigen C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffstroms mit Methanol an einem sauren Katalysator, wobei in einer ersten Stufe in einem oder mehreren Reaktor(en) Isobuten mit Methanol bis zur Gleichgewichtseinstellung zu MTBE umgesetzt wird und das restliche im Gemisch vorliegende Isobuten in einer zweiten Stufe in einer Reaktivdestillationskolonne, an einem sauren Ionenaustauscherharz umgesetzt wird, wobei die Reaktivdestillationskolonne im Druckbereich von 3 bis 15 bara und im Temperaturbereich der Reaktionszone von 55°C bis 75°C bei einem Rücklaufverhältnis kleiner 1 betrieben wird.
- [0020] Das Kopfprodukt enthält wegen des hohen Umsatzes weniger als 450 wppm Isobuten und ist daher für die Herstellung von reinem 1-Buten hervorragend geeignet. Das hergestellte MTBE besitzt eine Reinheit, die es als Lösemittel verwendbar macht.
- [0021] Als Rücklaufverhältnis bezeichnet man definitionsgemäß das Verhältnis des Rücklaufstromes in die Kolonne zum abgeführten Destillatstrom.
- [0022] Dieser Befund, dass bei geringen Rückflussverhältnissen und Temperaturen in den Katalysator-Packungen ein besserer Isobuten-Umsatz erhalten wird als bei höheren Rückflussverhältnissen, ist überraschend, da in der Literatur das Gegenteil beschrieben wird.
- [0023] Beispielsweise wird in folgenden Druckschriften gezeigt, dass ähnlich wie bei einer Destillation, die Reaktionsrate der Umsetzung der Isobuten-haltigen C<sub>4</sub>-Ströme mit Methanol zu MTBE in einer Reaktivdestillationskolonne mit zunehmendem Rücklaufverhältnis ansteigt. (Lawrence A. Smith, D. Hearn, Catalytic Distillation, Proc. Intersoc. Energy Convers. Conf. (1984) 19<sup>th</sup>, (Vol 2), p 998-1002; Miguel A. Isla, Horazio A. Irazoqui, Modeling, Analysis, and Simulation of a Methyl tert-Butyl Ether Reactive Distillation Column, Ind. Eng. Chem. Res. 1966, 35, 2696-2708; Hoshang Subawalla, James R. Fair, Design Guideline for Solid-Catalyzed Distillation Systems, Ind. Eng. Chem. Res. 1999, 38, 3696-3709) oder in "Rate-Based Modeling of Reactive Distillation Systems", V. Pinjala and T. L. Marker et al., Topical Conference on Separations Technologies ATChE, 1-6, 11. 1992. Es lag daher gegen den Trend der Fachwelt, ein kleines Rücklaufverhältnis einzustellen.
- [0024] Das erfindungsgemäße Verfahren weist eine Reihe von Vorteilen auf. Mit Hilfe des Verfahrens kann ein Destillat erhalten werden, das mit weniger als 450 wppm Isobuten bezogen auf die C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe und/oder mit weniger als 0,5 wppm MTBE (ausgenommen das Methanol), sich für die Herstellung von reinem 1-Buten mit weniger als 1000 wppm Isobuten eignet. Das MTBE ist von solch hoher Qualität, das es sowohl als Vorstufe für die Herstellung von hochreinem Isobuten als auch als Lösemittel genutzt werden kann.
- [0025] Die Absenkung des Rücklaufverhältnisses führt darüber hinaus in signifikante Dampfeinsparung, wodurch das erfindungsgemäße Verfahren einen geringen Energiebedarf besitzt.
- [0026] Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die Umsetzung von Isobuten mit Methanol zu MTBE in zwei Stufen durchgeführt (siehe Fig. 1). Die erste Stufe beinhaltet die Reaktion von Isobuten im C<sub>4</sub>-Gemisch mit Methanol in einem oder mehreren Reaktoren, bis zur Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts aus MTBE, Methanol und Isobuten. Dies liegt in der Regel zwischen 94 und 96% Isobuten-Umsatz. Die Reaktoren der ersten Stufe können herkömmliche Festbettreaktoren mit den gleichen Katalysatoren sein, die im Folgenden für die zweite Stufe beschrieben werden. Die Reaktoren werden in üblicher Weise bei 30-110°C und 5-50 bara betrieben.
- [0027] Zusammensetzungen der so erhaltenen Reaktionsmischungen sind in den Beispielen beschrieben. In der Regel enthalten diese Gemische unter 1 Gew.-% Isobuten, das in der folgenden zweiten Stufe, der Reaktivdestillationskolonne sehr selektiv zu MTBE umgesetzt wird.
- [0028] Diese Reaktivdestillationskolonne enthält in der Verstärkersäule den Katalysator, unter- und oberhalb der Kata-

lysatorpackung befinden sich Trennböden oder Destillationspackungen. Der Katalysator ist entweder in einer Packung integriert, beispielsweise KataMax® (EP 0 428 265), KataPak® (EP 0 396 650) oder MultiPak® (Gebrauchsmuster Nr. 298 7 007.3), oder auf Formkörper aufpolymerisiert (US 5 244 929).

[0029] Die Zone oberhalb der Katalysatorpackung besteht aus 5 bis 20, insbesondere 10 bis 15 Trennstufen. Die Katalysatorzone lässt sich mit einer destillativen Wirkung von 1 bis 5 theoretischer Trennstufen pro Meter Packungshöhe abschätzen. Die Trennzone unterhalb des Katalysators umfasst 12 bis 36, insbesondere 20 bis 30 Trennstufen.

[0030] Als eigentlicher Katalysator wird in beiden Stufen des Verfahrens ein fester Stoff, der weder im Einsatzstoffgemisch noch im Produktgemisch löslich ist, mit sauren Zentren an seiner Oberfläche eingesetzt. Der Katalysator darf unter Reaktionsbedingungen keine sauren Stoffe an das Produktgemisch abgeben, weil dies zu Ausbeuteverlusten führen würde.

[0031] Für die Aktivität der Katalysatoren gilt, dass sie unter Reaktionsbedingungen die Addition von Methanol an Isobuten bewirken, jedoch kaum die Addition an lineare Butene. Weiterhin dürfen sie die Oligomerisierung von Olefinen und die Dimethyletherbildung kaum katalysieren.

[0032] Eine im Verfahren der Erfindung einsetzbare Gruppe von sauren Katalysatoren sind feste Ionenaustauscherharze mit Sulfonsäuregruppen. Geeignete Ionenaustauscherharze sind beispielsweise solche, die durch Sulfonierung von Phenol/Aldehyd-Kondensaten oder von Cooligomeren von aromatischen Vinylverbindungen hergestellt werden. Beispiele für aromatische Vinylverbindungen zur Herstellung der Cooligomere sind: Styrol, Vinyltoluol, Vinylnaphthalin, Vinylethylbenzol, Methylstyrol, Vinylchlorbenzol, Vinylxylol und Divinylbenzol. Insbesondere werden die Cooligomeren, die durch Umsetzung von Styrol mit Divinylbenzol entstehen, als Vorstufe für die Herstellung von Ionenaustauscherharzen mit Sulfonsäuregruppen verwendet. Die Harze können gelförmig, makroporös oder schwammförmig hergestellt werden. Stark saure Harze des Styrol-Divinyl-Typs werden u. a. unter folgenden Handelsnamen verkauft: Duolite C20, Duolite C26, Amberlyst A15, Amberlyst A35, Amberlite IR-120, Amberlite 200, Dowex 50, Lewatit SPC 118, Lewatit SPC 108, K2611, K2621, OC 1501.

[0033] Die Eigenschaften dieser Harze, insbesondere spezifische Oberfläche, Porosität, Stabilität, Quellung bzw. Schrumpfung und Austauschkapazität, können durch den Herstellprozess variiert werden.

[0034] Im erfindungsgemäßen Verfahren können die Ionenaustauscherharze in ihrer H-Form eingesetzt werden. Es werden vorzugsweise makroporöse Harze eingesetzt, wie beispielsweise Lewatit SCP 118, Lewatit SCP 108, Amberlyst A15 oder Amberlyst A35, K2621. Das Porenvolumen beträgt 0,3 bis 0,9 ml/g, insbesondere 0,5 bis 0,9 ml/g. Die Korngröße des Harzes liegt zwischen 0,3 mm und 1,5 mm, insbesondere zwischen 0,5 mm und 1,0 mm. Die Korngrößenverteilung kann enger oder weiter gewählt werden. So können beispielsweise Ionenaustauscherharze mit sehr einheitlicher Korngröße (monodisperse Harze) eingesetzt werden. Die Kapazität des Ionenaustauscher beträgt, bezogen auf Lieferform, 0,7–2,0 mol/l, insbesondere 1,1–2,0 mol/l.

[0035] Als Einsatzstoffe für das erfindungsgemäße Verfahren können C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffgemische, die sowohl Isobuten als auch lineare Butene, jedoch keine Acetylderivate und weniger als 8000 wppm Butadien enthalten, eingesetzt werden. Technische Gemische, die sowohl Isobuten als auch lineare Butene enthalten können, sind beispielsweise Leichtbenzinfractionen aus Raffinerien, C<sub>4</sub>-Fraktionen aus FCC-Einheiten oder Steamcracker, Gemische aus Fischer-Tropsch-Synthesen, Gemische aus Dehydrierung von Butanen, Gemische aus Skelettisomerisierung linearer Butene, Gemische, entstanden durch Metathese von Olefinen oder anderen technischen Prozessen.

[0036] Diese Gemische können nach Entfernung der mehrfach ungesättigten Verbindungen in das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzt werden. Beispielsweise kann die Gewinnung eines geeigneten Einsatzstoffgemisch aus der C<sub>4</sub>-Fraktion eines Steamcrackers durch Extraktion des Butadiens oder dessen Selektivhydrierung zu linearen Butenen erfolgen. Dieses Gemisch (Raffinat I bzw. selektivhydriertes Crack-C<sub>4</sub>) besteht aus n-Butan, Isobutan, den drei linearen Butenen und Isobuten und ist ein bevorzugtes Edukt für das erfindungsgemäße Verfahren.

[0037] Das Einsatzkohlenwasserstoffgemisch kann zusammen mit Methanol in die erste Verfahrensstufe eingespeist werden. Als Katalysatoren werden die gleichen oder ähnliche wie in der Reaktivdestillationskolonne verwendet. Dabei entsteht ein Gemisch, in dem Isobuten, Methanol und MTBE im Gleichgewicht stehen. Eine bevorzugte Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es, ein Gleichgewichtsgemisch oder ein Gemisch, das in der Nähe des Gleichgewichts liegt, in der ersten Stufe herzustellen und der Reaktivdestillationskolonne (zweite Stufe) zuzuführen.

[0038] Im Kolonnenzulauf der zweiten Stufe kann mehr Methanol enthalten sein, als für die vollständige Umsetzung des noch vorhandenen Isobutens gebraucht wird. Der Methanolüberschuss sollte jedoch derart begrenzt werden, dass einerseits eine ausreichende Methanolmenge für das sich bildende Azeotrop aus Methanol und C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffen vorhanden ist, andererseits nicht so viel, dass Methanol ins Sumpfprodukt geriete, so dass ein spezifikationsgerechtes MTBE (Methanolgehalt unter 5000 wppm) erhalten wird.

[0039] Optional kann, wenn der Methanolgehalt im Kolonnenzulauf unter dem maximal zulässigen Wert liegt, zusätzliches Methanol vor dem Kolonnenzulauf des Eduktgemisches eingespeist werden. Darüber hinaus kann am Kopf der Reaktivdestillationskolonne über eine gesonderte Einrichtung eine Methanol-Einspeisung erfolgen.

[0040] Die Temperatur des Kolonnenzulaufs liegt unabhängig von dessen Zusammensetzung, Reaktionsdruck in der Kolonne und Durchsatz zwischen 50°C und 80°C, vorzugsweise zwischen 60°C und 75°C.

[0041] Die mittlere Temperatur in der Katalysatorzone beträgt abhängig vom Druck in der Kolonne vorzugsweise 55°C bis 70°C, besonders bevorzugt 58°C bis 67°C.

[0042] Die Reaktivdestillationskolonne wird bei Drücken, gemessen am Kolonnenkopf, von 3–15, bevorzugt 5 bara bis 9 bara betrieben, insbesondere von 7 bara bis 8,5 bara.

[0043] Die hydraulische Belastung in der katalytischen Packung der Kolonne beträgt bevorzugt 10% bis 110%, vorzugsweise 20% bis 70% ihrer Flutpunktbelastung. Unter hydraulischer Belastung einer Destillationskolonne wird die gleichmäßige strömungstechnische Beanspruchung des Kolonnenquerschnitts durch den aufsteigenden Dampf-Massenstrom und den rücklaufenden Flüssigkeits-Massenstrom verstanden. Die obere Belastungsgrenze kennzeichnet die maximale Belastung durch Dampf und Rücklauf Flüssigkeit, oberhalb derer die Trennwirkung infolge Mitreißen oder Stauens der Rücklauf Flüssigkeit durch den aufsteigenden Dampfstrom absinkt. Die untere Belastung kennzeichnet die mini-

male Belastung, unterhalb derer die Trennwirkung absinkt oder zusammenbricht infolge unregelmäßiger Strömung oder Leerlaufen der Kolonne – z. B. der Böden. (Vauck/Müller, "Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik", S. 626, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie.)

[0044] Am Flutpunkt werden die vom Gas an die Flüssigkeit übertragenen Schubspannungen so groß, dass die gesamte Flüssigkeitsmenge in Form von Tropfen mit dem Gas mitgerissen wird oder dass es zu Phaseninversion in der Kolonne kommt (J. Mackowiak, "Fluidodynamik von Kolonnen mit modernen Füllkörpern und Packungen für Gas/Flüssigkeitssysteme", Otto Salle Verlag 1991).

[0045] Im erfindungsgemäßen Verfahren wird die Kolonne mit Rücklaufverhältnissen kleiner als 1 betrieben, insbesondere mit solchen, die größer 0,6 und kleiner 1, bevorzugt zwischen 0,7 und 0,9 liegen.

[0046] Mit diesen Rücklaufverhältnissen werden erfindungsgemäß Isobuten-Restkonzentrationen im Raffinat II von kleiner 450, bevorzugt 400, ganz besonders kleiner 300 wppm (bezogen auf das C<sub>4</sub>-Gemisch im Destillat) erhalten. Das optimale Rücklaufverhältnis hängt vom Durchsatz, Zusammensetzung des Kolonnenzulaufs und dem Kolonnendruck ab. Es liegt jedoch immer in den oben genannten Bereichen.

[0047] Optional kann in der zweiten Stufe des Verfahrens ein Kopfprodukt, enthaltend ein C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffgemisch und Methanol, mit einem Isobuten-Gehalt von weniger als 450, bevorzugt weniger als 400, ganz besonders bevorzugt weniger als 300 wppm sowie ein Sumpfprodukt, enthaltend MTBE mit einem Gehalt von Methyl-sec.-butylether (MSBE) von weniger als 2500 wppm erhalten werden.

[0048] Dieses Kopfprodukt kann wiederum in ein C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffgemisch und Methanol getrennt werden, wobei das C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffgemisch weniger als 0,5 wppm MTBE und/oder TBA enthält.

[0049] Das Sumpfprodukt der Reaktivdestillationskolonne besteht bevorzugt aus MTBE mit weniger als 2500 wppm Methyl-sec.-butylether und weniger als 2500 wppm C<sub>8</sub>-Kohlenwasserstoffen. Eine weitere Reinigung des MTBE ist nicht mehr erforderlich, wenn es als Komponente für Ottokraftstoffe eingesetzt wird.

[0050] Aus dem Kopfprodukt kann z. B. durch Extraktion mit Wasser das Methanol abgetrennt werden. Aus dem so erhaltenen Raffinat II können Spuren von Butadien durch Selektivhydrierung (SHP) entfernt werden. Dieses Gemisch kann destillativ in 1-Buten, Isobutan und ein Gemisch aus 2-Butenen, n-Butan oder in ein 1-Buten, 2-Buten und n-Butan getrennt werden.

[0051] Das derart hergestellte, reine 1-Buten enthält weniger als 1000 wppm Isobuten und ist ein gefragtes Zwischenprodukt. Es wird beispielsweise als Comonomer bei der Herstellung von Polyethylen (LLDPE oder HDPE) sowie von Ethylen-Propylen-Mischpolymeren eingesetzt. Es findet weiterhin Einsatz als Alkylierungsmittel und ist Ausgangsstoff für die Herstellung von Butan-2-ol, Butenoxid, Valeraldehyd.

[0052] Eine weitere Verwendung des erfindungsgemäß hergestellten nahezu Isobuten-freien, Raffinats II ist die Herstellung von n-Buten-Oligomeren, insbesondere nach dem Octol-Prozess.

[0053] Die nach Abtrennung bzw. Umsetzung der linearen Butene aus dem Raffinat II zurückbleibenden Kohlenwasserstoffe können gegebenenfalls nach Hydrierung (CSP) zu Isobutan und n-Butan aufgearbeitet werden.

[0054] Der in der Reaktivdestillationskolonne als Sumpfprodukt anfallende MTBE kann für verschiedene Zwecke genutzt werden. Da er nur äußerst geringe Mengen an Methyl-sec.-butylether (MSBE) enthält, ist er für die Herstellung von hochreinem Isobuten durch seine Rückspaltung geeignet, da praktisch keine linearen Butene (durch Rückspaltung des Methylsec.-butylethers) entstehen können. Die MTBE-Spaltung kann z. B. gemäß DE 100 20 943.2 durchgeführt werden.

[0055] Aufgrund des geringen Gehalts an Nebenprodukten (MSBE und C<sub>8</sub>-Olefinen) kann der derart gewonnene MTBE nach Abtrennung von den restlichen Alkoholen als Lösemittel in der Analytik oder bei organischen Synthesen verwendet werden.

[0056] Weiterhin ist seine Nutzung als Komponente für Ottokraftstoffe möglich.

[0057] Ein Blockschema einer Anlage, in der das erfindungsgemäße Verfahren durchgeführt werden kann, ist in Fig. 1 dargestellt.

[0058] Ein C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffgemisch (Raffinat I oder selektiv hydriertes Crack-C<sub>4</sub>) (1) wird mit Methanol (2) im Reaktor (3), der einen sauren Ionenaustauscherharz enthält, zu einem MTBEhaltigen Reaktionsgemisch (4) umgesetzt, das in eine Reaktivdestillationskolonne (5) unterhalb der Katalysatorpackung (5a) eingespeist wird. Als Kopfprodukt (6) fällt Methanol und ein C<sub>4</sub>-Strom mit weniger als 300 wppm Isobuten an. Als Sumpfprodukt (7) wird MTBE abgezogen.

[0059] Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne die Anwendungsbreite einzuengen, die sich aus den Patentansprüchen ergibt.

#### Beispiel 1

#### Vergleichsbeispiel

[0060] Die Umsetzung des C<sub>4</sub>-Gemisches mit der in Tab. 1 angegebenen Zusammensetzung wurde in einer Reaktivdestillationskolonne (s. Fig. 1), die mit Amberlyst A15 in KATAMAX Packung ausgestattet war, durchgeführt. Die Packung wurde im oberen Teil der Kolonne angeordnet. Oberhalb des Zulaufes befinden sich Trennungsböden, folglich drei KATAMAX Packungen mit jeweils einem Flüssigkeitsverteiler, schließlich erneut Destillationsböden. Unterhalb des Zulaufes befinden sich ausreichend dimensionierte Abtriebssteile, um die Trennung des MTBE von C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffen zu bewerkstelligen.

[0061] Die Kolonne wurde bei einem Kopfdruck von 8,2 bara, Temperaturen in den Packungen vom Zulaufboden aufwärts gesehen von 65,8°C, 65,4°C, 65,1°C, bei einer hydraulischen Belastung der katalytischen Packung von 36% und einem Rücklaufverhältnis von 1,02 betrieben. Bei dieser Fahrweise wurde ein Isobuten-Umsatz in der Reaktivdestillationskolonne von 93,4% erreicht, nicht genug um die erforderliche Isobutenrestkonzentration im Raffinat zu erreichen (siehe Analysen in Tab. 1B).

# DE 101 02 082 A 1

Tabelle 1A

Zusammensetzung der Ströme der Reaktivdestillationskolonne

	Zulauf (Gew.-%)	Destillat (Gew.-%)	Sumpf (Gew.-%)
<b>C<sub>4</sub>-KW Gemisch *</b>	58,93	94,14	0,13
<b>MTBE</b>	37,02	0	98,00
<b>MSBE</b>	0,04	0	0,32
<b>Methanol</b>	3,68	5,86	0,57
<b>TBA</b>	0,29	0	0,60
<b>C<sub>8</sub></b>	0,04	0	0,27
<b>Rest</b>	0	0	0,11

Tabelle 1B

Verteilung der C<sub>4</sub>-KW im Gemisch\* im Zulauf und Destillat der Kolonne (jeweils normiert auf 100%)

	Zulauf (Gew.-%)	Destillat (Gew.-%)
<b>iso-Butan</b>	4,79	6,00
<b>n-Butan</b>	14,46	14,32
<b>trans-Buten-2</b>	23,66	24,56
<b>1-Buten</b>	44,92	43,335
<b>Isobuten</b>	0,68	0,048
<b>cis-Buten-2</b>	10,99	11,40
<b>1,3-Butadien</b>	0,50	0,34

Beispiel 2 gemäß der Erfindung

[0062] Die Reaktivdestillationskolonne wurde unter gleichem Druck (8,2 bara), Temperaturen in der Packung von 66,5°C, 66,2°C, 65,8°C, gleicher hydraulischen Belastung in der katalytischen Packung von 36% und vergleichbaren Zusammensetzung des Zustromes wie im Beispiel 1 betrieben. Geändert wurde das Rücklaufverhältnis in den Kolonnen, welches auf 0,89 abgesenkt wurde. Analog zum Beispiel 1 zeigen Tabellen 2A und 2B die Zusammensetzung der Ströme und lassen den Umsatz und Selektivität ableiten.

Tabelle 2A

Zusammensetzung der Ströme der Reaktivdestillationskolonne

	Zulauf (Gew.-%)	Destillat (Gew.-%)	Sumpf (Gew.-%)
C <sub>4</sub> -KW Gemisch *	61,471	93,88	0,17
MTBE	34,82	0	98,04
MSBE	0,04	0	0,31
Methanol	3,41	6,12	0,48
TBA	0,22	0	0,62
C <sub>8</sub>	0,039	0	0,23
Rest	0	0	0,15

Tabelle 2B

Verteilung der C<sub>4</sub>-KW im Gemisch\* im Zulauf und Destillat der Kolonne

	Zulauf (Gew.-%)	Destillat (Gew.-%)
iso-Butan	5,426	5,798
n-Butan	13,549	13,861
trans-Buten-2	25,733	26,138
1-Buten	42,383	42,004
Isobuten	0,720	0,018
cis-Buten-2	11,880	11,906
1,3-Butadien	0,309	0,275

[0063] Beispiel 2 zeigt im Vergleich zu Beispiel 1, wie vorteilhaft die Verringerung des Rücklaufverhältnis von 1,02 auf 0,89 ist. Die Isobutenkonzentration im Destillat liegt, bezogen auf die C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe, im Beispiel 2 bei 0,018%. Dieses Destillat ist im Gegensatz zum Destillat des Beispiels 1 zur Herstellung von 1-Buten mit einem Gehalt von weniger als 1000 wppm geeignet.

Beispiel 3 (gemäß der Erfindung)

[0064] Die Reaktivdestillationskolonne wurde bei einem Druck von 7,4 bara, Temperaturen in den Packungen von 62,2°C, 62,0°C, 61,6°C, bei einer hydraulischen Belastung in der katalytischen Packung von 37% und einem Rücklaufverhältnis von 0,89 betrieben. Analog zum Beispiel 1 zeigen Tabellen 3A und 3B die Zusammensetzung der Ströme in der Kolonne

Tabelle 3A

Zusammensetzung der Ströme der Reaktivdestillationskolonne

	Zulauf (Gew.-%)	Destillat (Gew.-%)	Sumpf (Gew.-%)
<b>C<sub>4</sub>-KW Gemisch*</b>	61,77	95,4	0,11
<b>MTBE</b>	34,84	0	98,49
<b>MSBE</b>	0,04	0	0,21
<b>Methanol</b>	3,06	4,6	0,32
<b>TBA</b>	0,19	0	0,51
<b>C<sub>8</sub></b>	0,04	0	0,19
<b>Rest</b>	0,06	0	0,17

Tabelle 3B

Verteilung der C<sub>4</sub>-KW im Gemisch\* im Zulauf und Destillat der Kolonne

	Zulauf (Gew.-%)	Destillat (Gew.-%)
<b>iso-Butan</b>	5,271	5,576
<b>n-Butan</b>	15,088	15,350
<b>trans-Buten-2</b>	24,589	24,335
<b>1-Buten</b>	42,185	43,107
<b>Isobuten</b>	0,709	0,018
<b>cis-Buten-2</b>	11,925	11,393
<b>1,3-Butadien</b>	0,233	0,221

[0065] Beispiel 3 zeigt, dass bei gleichem Rücklaufverhältnis wie im Beispiel 2 durch Reduzierung der Drücke in den Katalysator-Packungen, die Konzentration von Methyl-sec.-butylether (MSBE) im Sumpfprodukt gesenkt wurde, ohne dass der Isobutengehalt im Destillat ansteigt. Ein Sumpfprodukt dieser Qualität ist für die Herstellung von MTBE in Lösemittelqualität geeignet.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Methyl-tert.-butylether (MTBE) und einem nahezu Isobuten-freien C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffgemisch durch Umsetzung eines Isobutenhaltigen C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffstroms mit Methanol an einem sauren Katalysator, **dadurch gekennzeichnet**, dass in einer ersten Stufe in einem oder mehreren Reaktoren Isobuten mit Methanol bis zur Gleichgewichtseinstellung zu MTBE umgesetzt wird und das restliche im Gemisch vorliegende Isobuten in einer zweiten Stufe in einer Reaktivdestillationskolonne, an einem sauren Ionenaustauscherharz umgesetzt wird, wobei die Reaktivdestillationskolonne im Druckbereich von 3 bis 15 bara und im Temperaturbereich der Reaktionszone von 55°C bis 75°C bei einem Rücklaufverhältnis kleiner 1 betrieben wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktivdestillationskolonne mit einem Rücklauf-



verhältnis von größer 0,6 und kleiner 1 betrieben wird.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass in einer zweiten Stufe ein Kopfprodukt, enthaltend Methanol und ein C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffgemisch, mit einem Isobuten-Gehalt von weniger als 450 wppm, bezogen auf das C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffgemisch, erhalten wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur in der Reaktionszone zwischen 55°C und 70°C liegt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Druck 7 bara bis 8,5 bara beträgt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktivdestillationskolonne mit einer hydraulischen Belastung der katalytischen Packung von 10% bis 110% betrieben wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass in der zweiten Stufe ein Kopfprodukt, enthaltend ein C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffgemisch und Methanol, mit einem Isobuten-Gehalt von weniger als 450 wppm, bezogen auf das C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffgemisch, sowie ein Sumpfprodukt, enthaltend MTBE mit einem Gehalt von Methyl-sec.-butylether (MSBE) von weniger als 2500 wppm erhalten wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Kopfprodukt in ein C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffgemisch und Methanol getrennt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass das C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffgemisch weniger als 0,5 wppm MBTE enthält.

10. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Sumpfprodukt weniger als 2500 wppm MSBE und weniger als 2500 wppm C<sub>8</sub>-Kohlenwasserstoffe enthält.

11. Verwendung des nach einem der Ansprüche 1 bis 10 hergestellten nahezu Isobuten-freien C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffgemisches zur Herstellung von 1-Buten.

12. Verwendung des nach einem der Ansprüche 1 bis 10 hergestellten nahezu Isobuten-freien C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffgemisch zur Herstellung von n-Buten-Oligomeren.

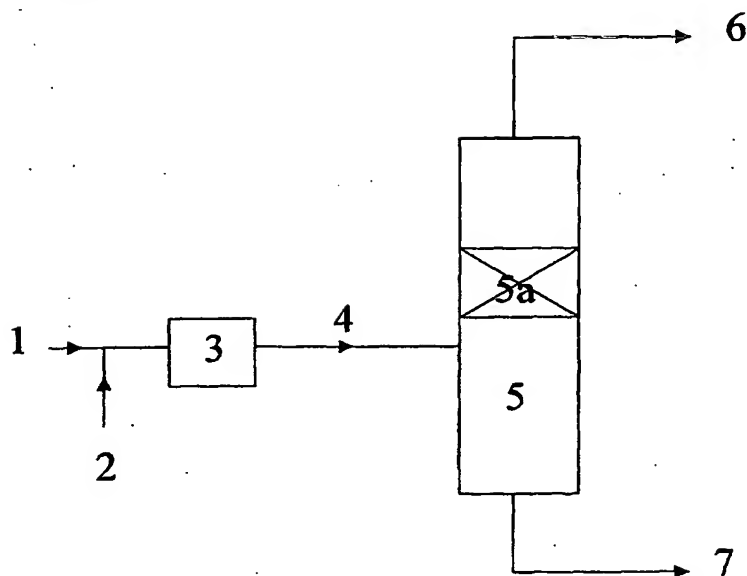
13. Verwendung des nach einem der Ansprüche 1 bis 10 hergestellten MTBE zur Herstellung von hochreinem Isobuten.

14. Verwendung des nach einem der Ansprüche 1 bis 10 hergestellten MTBE als Lösemittel.

15. Verwendung des nach einem der Ansprüche 1 bis 10 hergestellten MTBE als Komponente ihr Ottokraftstoffe.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

Figur 1



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☒ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

This Page Blank (uspto)

This Page Blank (uspto)

This Page Blank (uspto)

This Page Blank (uspto)